Über die Verdampfungswärme und kritische Temperatur einiger Gase, sowie über die Dampfspannung des flüssigen Schwefeldioxyds.

Von

Dr. Alexander Alfred Schnerr.

Über die Verdampfungswärme und kritische Temperatur einiger Gase, sowie über die Dampfspannung des flüssigen Schwefeldioxyds.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Alexander Alfred Schnerr

aus Turek (Russ. Polen).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1910

Drogim Rodzicom.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0038

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. T. v. Estreicher im II. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. T. v. Estreicher, für die Leitung dieser Arbeit, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Gleichfalls möchte ich Herrn Leon Ciechomski, dipl. Ing., Assistenten des Phys. Instituts, meinen Dank aussprechen für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir beim Ausführen der Versuche behilflich war.

EINLEITUNG.

Theoretischer Teil.

Wie bekannt, bezeichnet man als latente Verdampfungswärme diejenige Wärmemenge, welche von einer Gewichtseinheit Flüssigkeit bei ihrem Übergange in gesättigten Dampf, und als molekulare latente Verdampfungswärme diejenige Wärmemenge, welche von einem Gramm-Molekül bei demselben Vorgange absorbiert wird.

Theoretisch stellt man sich die latente Verdampfungswärme als aus zwei Teilen bestehend vor : ein Teil der anzuwendenden Wärme wird zur äußeren Arbeit der Ausdehnung der Substanz von dem spezifischen Volumen der Flüssigkeit zu dem spezifischen Volumen des Dampfes verbraucht ; der zweite Teil entfällt auf die Disgregation der Substanz. Der erste Teil wird als äußere und der zweite als innere latente Verdampfungswärme bezeichnet. Von verschiedenen Forschern wurden mehrere mathematische Ausdrücke für die Verdampfungswärme aufgestellt.

Nach der von Clausius zuerst abgeleiteten Formel ist

$$l = T \frac{dp}{dT} (v - v') \quad ,$$

wo l die latente Verdampfungswärme, T die absolute Temperatur, v das spezifische Volumen des gesättigten

Dampfes, v' das der Flüssigkeit und $\frac{dp}{dT}$ die Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur bedeutet. Da man sehr häufig v' gegen v vernachlässigen und meistens v mit hinreichender Genauigkeit aus den Gasgesetzen berechnen kann, so gelangt man zu einer für die praktische Anwendung sehr bequemen Formel für die molekulare Verdampfungswärme

$$\lambda = 1{,}985 \cdot 2{,}303 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1} \text{ Kal.} \quad .$$

Pictet (1876) und Trouton (1884) haben gefunden, daß die molekulare latente Verdampfungswärme bei gegebenem Drucke **p** bei verschiedenen Substanzen der absoluten Siedetemperatur proportional ist, also

$$\frac{\lambda}{T} = K \quad ,$$

wo k eine für verschiedene Substanzen nahezu gleiche Zahl ist, welche bei normaler Siedetemperatur (d. h. p = 1 Atm.), zwischen 20 und 21 schwankt.

Diese Gesetzmäßigkeit wird jetzt die Trouton'sche Regel genannt. Die Untersuchungen vieler Forscher bestätigen im allgemeinen diese Regel ; es gibt indessen eine Reihe von Ausnahmen, wo K zwischen 26 und 13 schwankt. Diese anfangs ganz empirische Regel wurde später auch theoretisch begründet mit Hilfe der Lehre von den übereinstimmenden Zuständen : ausgehend von der schon genannten Formel von Clausius kommen wir zu einem Ausdrucke, der zeigt, daß bei übereinstimmenden Temperaturen $\frac{\lambda}{T}$ für alle Stoffe gleich groß ist. Da aber, wie zuerst Guldberg [1] bemerkt hat, die

[1] C. M. Guldberg, Zeitsch. f. phys. Chem. **5**, 374 (1890).

Siedepunkte unter normalem Drucke annähernd als übereinstimmende Temperaturen $\left(\vartheta = \frac{2}{3}\right)$ betrachtet werden können, so kommen wir in diesem Falle zu der Trouton'schen Regel.

Setzt man in die Gleichung von Clausius die auf die kritischen Einheiten reduzierten Werte für Druck, Temperatur und Volum, so ergibt sich die Formel

$$\frac{\lambda}{T} = r \frac{p_K v_K}{R T_K} \frac{d\Pi}{d\vartheta} (\omega_2 - \omega_1) \quad ,$$

wo r die molekulare Gaskonstante,

$$\Pi = \frac{p}{p_K} \quad , \quad \vartheta = \frac{T}{T_K} \quad , \quad \omega_2 = \frac{v_2}{v_K} \quad , \quad \omega_1 = \frac{v_1}{v_K}$$

sind. Werden in diese Formel die aus der Zustandsgleichung abgeleiteten Werte für die verschiedenen Konstanten eingesetzt [1], so ergibt sich für den normalen Siedepunkt als Trouton'sche Konstante die Zahl 10,8, während die experimentell gefundene Zahl ungefähr 21 beträgt ; es besteht also ein großer Unterschied. Bei kondensierten Gasen soll die Zahl im allgemeinen kleiner sein [2], sich also der theoretischen nähern.

Um dies zu prüfen, wurde in dieser Arbeit die Berechnung der Größe $\frac{\lambda}{T}$ für die zur Untersuchung gelangenden Gase ausgeführt.

[1] A. Brandt, Journ. der russ. phys. chem. Ges. (2) **35**, 417 (1903).

[2] J. P. Kuenen, Die Zustandsgl. der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie, S. 155 (1907).

Historischer Teil.

Die ersten Versuche, die latente Verdampfungswärme zu bestimmen, wurden von Black [1] (geb. 1728, gest. 1799) ausgeführt, und zwar für den Wasserdampf. Überhaupt war, wie es scheint, Black der erste, der sich den Unterschied zwischen Wärmemenge und Temperatur klar machte [2].

Black beobachtete, daß bei der Bildung des Wasserdampfes eine gewisse Wärmemenge verschwindet.

Um diesen Betrag zu messen, setzte er ein kleines, mit Wasser gefülltes Gefäß auf die Deckplatte eines eisernen Ofens, in welchem ein möglichst regelmäßiges Feuer brannte, so daß ungefähr die in gleichen Zeiten dem Gefäß zugeführten Wärmemengen gleich gesetzt werden konnten, und so verglich er die Zeit, welche verging, ehe das Wasser im Gefäß zu sieden begann, mit der Zeit, innerhalb welcher alles Wasser verdampfte. Der Mittelwert einiger solcher Versuche gab annäherungsweise die Verdampfungswärme des Wassers bei der Siedetemperatur und setzte jedenfalls außer Zweifel, daß bei der Dampfbildung Wärme gebunden wird.

Später stellte Black wieder neue Versuche an, unter der Beihülfe von Ivine [3], in welchen er die bei der Kondensation von Wasserdampf freiwerdende Wärme bestimmte.

Darauf folgten die Versuche von Watt [4], Southern

[1] Ph. W. Brix, Pogg. Ann. **55,** 341 (1842).

[2] E. Mach, Prinzipien der Wärmelehre; Ramsay, Vergangenes und Künftiges aus der Chemie; Leipzig 1909, S. 124.

[3] Ph. W. Brix, Pogg. Ann. **55,** 343 (1842).

[4] J. Watt, in Robinson Mechanical Philosophy 1781.

und Crighton [1], Klaproth und Wolff [2], Parrot [2], Lavoisier und Laplace, Gay-Lussac [2], Rumford [3], Uré [4], Desprez [5] und Brix [2].

Alle diese Forscher bedienten sich derselben Grundidee wie Black. Die Versuche von Desprez und Brix können wir als genauer ansehen; besonders bei Brix finden wir eine ausführliche Kritik der Fehlerquellen in den Arbeiten der früher genannten Forscher.

Im Jahre 1845 veröffentlichte Regnault [6] sehr eingehende und sorgfältige Untersuchungen über die Verdampfungswärme des Wassers.

Seine recht komplizierte Versuchsanordnung gestattete, die Gesamtwärme bei verschiedenen Drucken zu bestimmen, und daraus konnte man die Verdampfungswärme rechnerisch ermitteln.

Die Regnault'schen Versuche wurden im Bereich von 13,6 Atm. bis 4,5 mm Druck ausgeführt. Experimentell jedoch hat die Verdampfungswärme des Wassers erst Dieterici [7] bestimmt, welcher Wasser unter niederem Drucke direkt aus einem Eiskalorimeter verdampfen ließ.

Die von anderen Forschern angewandten Methoden (Favre und Silbermann [8], Andrews [9], Berthelot [10],

[1] Robinson Mechanical Philosophy **2,** 160 (1803).
[2] Ph. Brix, Pogg. Ann. **55,** 348 (1842).
[3] B. Rumford, Biot traité de Physique **4,** 710.
[4] A. Uré, Phil. Trans. 1818 p. 385.
[5] B. Desprez, Ann. chim. phys. **24,** 323 (1823).
[6] Regnault, Expériences **1,** 635 (1845).
[7] C. Dieterici, Wied. Ann. **37,** 494 (1885).
[8] P. A. Favre u. J. T. Silbermann, Ann. chim. phys. **37,** 406 (1859).
[9] Andrews, Journ. Chem. Soc. **1,** 27 (1849).
[10] Berthelot, C. R. **85,** 646 (1877).

Hartog und Harker[1], Harker[2]) sind den Regnaultschen ähnlich, jedoch weniger genau.

Nachher wurden auch die Verdampfungswärmen anderer Flüsigkeiten bestimmt. Alle diese Bestimmungen wurden auf kalorimetrischem Wege ausgeführt, entweder durch Auswägen der kondensierten Dämpfe der verdampften Flüssigkeit, oder durch Messung der durch Verdampfung bewirkten Abkühlung des Kalorimeters.

Die Einrichtungen der Apparate werden natürlich komplizierter, wenn man die Verdampfungswärme oder Gesamtwärme für verschiedene Temperaturen messen will.

Um das Jahr 1895 hat Griffiths[3] eine neue Methode und zwar eine elektrische eingeführt. Hier wird die zur Verdampfung nötige Wärme durch einen elektrischen Strom erzeugt und nach der Jouleschen Formel: $q = 0{,}24 \cdot i \cdot e \cdot t$

berechnet, wo e die Stromspannung in Volt, i die Stromstärke in Ampère und t die Zeitdauer in Sekunden bezeichnen.

Auf demselben Prinzip waren die Arbeiten von Griffiths und Marshall[4], Marshall und Ramsay[5], Smith[6], Brown[7], Petr. Pecl[8], F. Hennig[9] und A. W. Smith[10] begründet.

[1] Hartog und Harker, Mem. and Proc. Manchester Soc. **4,** 37 (1893).
[2] Harker, ibid. **10,** 38 (1896).
[3] Griffiths, Phil. Trans. **186,** A. 162 (1895).
[4] Griffiths und Marshall, Phil. Mag. **41,** 1 (1896).
[5] Marshall und Ramsay, ibid. **41,** 38 (1896).
[6] Smith, Edinb. Proc. **24,** 450 (1903).
[7] J. A. Brown, Journ. chem. Soc. **83,** 987 (1903).
[8] Petr. Pecl, Čas. **37,** 58-67 (1907). (Böhmisch.)
[9] F. Hennig, Ann. d. Phys. (4) **21,** 849-878 (1906).
[10] A. W. Smith, Phys. Rev. **25,** 145-170 (1907).

Von diesen Forschern wurde die Verdampfungswärme vieler Flüssigkeiten, meistens bei der normalen Siedetemperatur, bestimmt, wobei die erhaltenen Resultate mit denen auf anderen Wegen gewonnenen gut übereinstimmen.

Diese Methode wurde öfters auch zur Bestimmung der Verdampfungswärme der verflüssigten Gase angewendet.

Auf diesem Gebiete wurde, obgleich das Prinzip dasselbe ist, verhältnismäßig wenig gearbeitet, und zwar wegen experimenteller Schwierigkeiten, die durch den gewöhnlich großen Unterschied zwischen der Siedetemperatur des zu untersuchenden Gases und der Temperatur der Umgebung hervorgerufen wird. Es ist das Verdienst von Favre [1], die ersten Bestimmungen auf diesem Gebiete ausgeführt zu haben, und zwar nicht nach der elektrischen, sondern nach der kalorimetrischen Methode. Favre bediente sich des von ihm und Silbermann [2] angegebenen Verfahrens.

Durch Beobachtung der Ausdehnung des Quecksilbers eines Quecksilberkalorimeters wird die Temperaturänderung ermittelt und daraus die abgegebene Wärmemenge berechnet. Auf diese Weise bestimmte er bei normalem Siedepunkt die Verdampfungswärme für Stickoxydul, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.

Die erhaltenen Resultate, besonders die für Schwefeldioxyd (94,56 bzw. 88,2 Kal.), weichen beträchtlich voneinander ab. Auf kalorimetrischem Wege wurden auch die Messungen von Regnault [3], Chap-

[1] Favre, Ann. chim. phys. (5) **1**, 209 (1874).
[2] Favre und Silbermann, ibid. (3) **37**, 470 (1853).
[3] Regnault, Ann. chim. phys. (4) **24**, 375 (1871).

puis[1] und Mathias[2] für einige verflüssigte Gase ermittelt.

Dewar[3] bestimmte die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffes nach einer anderen Methode, und zwar bediente er sich der bekannten spezifischen Wärme des Quecksilbers zwischen der Zimmer- und der Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffes. Der verflüssigte Sauerstoff befand sich in einem Vakuumgefäß, welches mit einem Vakuummeter oder mit einer Gasmeßvorrichtung verbunden werden konnte.

Das Quecksilber wurde tropfenweise in das dicht verschlossene Vakuumgefäß aus einem Tropftrichter eingeführt. Aus der Menge des zugeführten Quecksilbers von bekannter Temperatur und dem gemessenen Volum des verdampften Sauerstoffs konnte man die Verdampfungswärme berechnen.

Um den Einfluß der Umgebung zu vermindern, tauchte das Vakuumgefäß in ein zweites, ebenfalls mit Sauerstoff gefülltes Gefäß.

Einer analogen Methode bediente sich Behn[4] beim Bestimmen der Verdampfungswärme der Luft und des Kohlendioxyds.

Endlich wurde, wie schon erwähnt, die Methode des elektrischen Heizstromes zur Bestimmung der Verdampfungswärme verflüssigter Gase angewandt.

Das Wesentliche dieser Methode besteht, wie schon bemerkt, in der Messung der eingeführten Energie, was durch Bestimmung der Stromspannung und -Stärke

[1] Chappuis, ibid. (6) **15**, 498 (1888) auch Comptes rend. **104**, 897 (1887).

[2] Mathias, ibid. (6) **21**, 69-144 (1890).

[3] Dewar, Chem. News **71**, 194 (1895).

[4] Behn, Drudes Ann. **1**, 270 (1900).

(resp. Stromspannung und Widerstand) des durch die Heizspirale geleiteten Stromes geschieht.

Die verdampfte Gasmenge wird entweder volumetrisch (Shearer [1], Estreicher [2]) oder durch Wägung des Apparates (Alt [3]), in welchem das verflüssigte Gas verdampft, bestimmt; oder man verdampft eine gewisse Menge verflüssigten Gases (E. C. Franklin und Charles A. Kraus [4]) und bestimmt die auf ein Gramm entfallende Verdampfungswärme.

Die in vorliegender Arbeit angewandte Methode beruht auf der Absorption des verdampften Gases und Ermittlung seiner Menge durch Wägung.

[1] Shearer, Physical Review **14,** 188 (1902) ibid. **17,** 469 (1904).

[2] Estreicher, Bull. Intern. Acad. Cracovie (1904) p. 183.

[3] Alt, Drudes Ann. **13,** 1010 (1904), auch Inaug.-Diss. München 1903. Ann. d. Phys. (4) **19,** 739-782 (1906). Z. f. d. ges. Kälteind. **14,** 7-8 (1907).

[4] Franklin und Kraus, Journ. phys. chem. **11,** 553-558 (1907).

Darstellung und Verflüssigung der Gase.

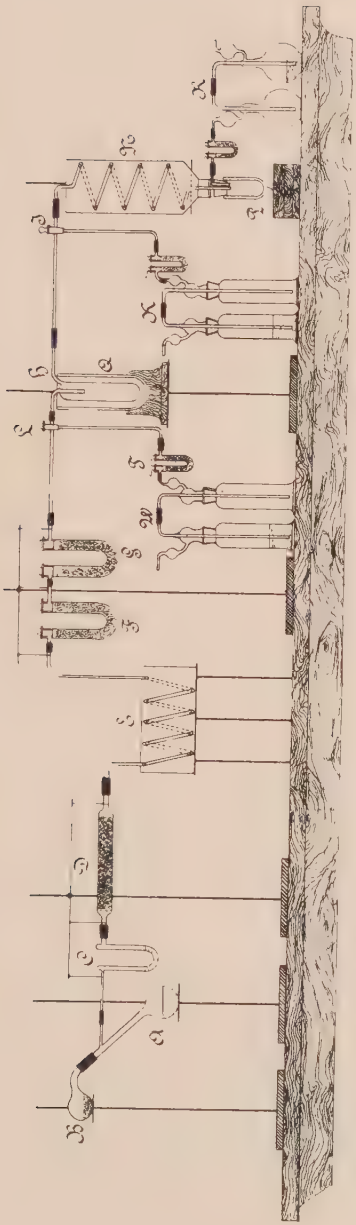
Schwefeldioxyd.

Dieses Gas wurde aus Natriumbisulfit gewonnen, dessen konzentrierte Lösung sich in einem geräumigen Kolben befand ; dieser trug einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen ; durch die eine Bohrung ging die Röhre eines Tropftrichters, in der anderen befand sich eine Gasableitungsröhre. Aus dem Trichter ließ man konzentrierte Schwefelsäure in die Lösung eintropfen, wodurch ein gleichmäßiger Strom von Schwefeldioxyd erhalten wurde. Das Gas ließ man durch ein U-Rohr mit Glasperlen, welches mit Natriumbisulfitlösung benetzt war, dann durch zwei U-Rohre mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure streichen. Hierauf gelangte das Gas in ein in einer umgekippten Glocke von etwa 25 cm Höhe und 12 cm Durchmesser befestigtes, unten mit einem Abflußrohr versehenes U-Rohr, in welchem sich das Gas verflüssigte. Das flüssige Dioxyd wurde durch das Abflußrohr in ein versilbertes Vakuumgefäß (von etwa 20 cm^3) abgelassen.

Zur Verflüssigung des Gases wurde die Glocke mit einer aus Eis und krystallisiertem Calciumchlorid bestehenden Kältemischung gefüllt. Der nicht verflüssigte Teil des Gases wurde in mit Natronlauge beschickten Waschflaschen absorbiert.

Jodwasserstoff.

Die Darstellung des Jodwasserstoffs wird am besten durch die Zeichnung (Fig. I) veranschaulicht. In den etwa 130 cm^3 fassenden Destillierkolben **A** wurde roter



Figur I.

Phosphor und etwas mehr als die theoretische Menge Wasser eingeführt. Auf den Hals des Kolbens wurde mittels eines Kautschukschlauchs ein birnenförmiges, mit Jod gefülltes Reservoir **B** von etwa 100 cm^3 aufgesetzt. Durch Umdrehen des Reservoirs **B** konnte man von Zeit zu Zeit das nötige Quantum Jod in den Kolben hineinschütten, um einen regelmäßigen Strom von Jodwasserstoff zu entwickeln.

Es erwies sich als zweckmäßig, erst nach dem Zuschütten der ganzen Jodmenge den Kolben **A** zu erwärmen, um die Reaktion sich vollenden zu lassen; dabei muß man den Kolben fortwährend umschwenken. Das sich entwickelnde Gas gelangte durch das Seitenrohr des Kolbens in ein mit einer wässerigen Lösung von Jodwasserstoff beschicktes U-Rohr **C**, danach in ein mit rotem Phosphor, der sehr schwach angefeuchtet war, und Glasperlen gefülltes, etwa 22 cm langes Rohr **D.** Um das Gas von dem gleichzeitig in ziemlich beträchtlicher Menge gebildeten Phosphoniumjodid zu befreien, leitete man es durch die mittels einer Kältemischung auf -12^0 gekühlte Spirale **E.** Dann wurde es durch entwässertes Calciumjodid (in **F**) und Phosphorpentoxyd (in **G**) getrocknet und schließlich in dem Verflüssiger **H,** welcher mittels eines Gemisches von festem CO_2 und Äther abgekühlt wurde, verflüssigt.

Der nicht verflüssigte Teil des Gases wurde durch entsprechendes Einstellen des Dreiweghahnens **J** durch ein mit Calciumjodid gefülltes (um das Eindringen von Wasserdampf zu verhindern) U-Rohr in die Wasser enthaltenden Waschflaschen **K** geleitet. War die nötige Menge Jodwasserstoff verflüssigt, so wurde der Dreiweghahn **L** so eingestellt, daß das Gas nunmehr das Calciumjodid-Rohr **T** passieren und in die Waschflaschen **W** treten mußte, wo es von Wasser absorbiert wurde.

Dann wurde der Verflüssiger **H** mit der Spirale **N** verbunden, welche in einem mittels Filztuch isolierten Zinkblechzylinder befestigt war und mit festem Kohlendioxyd und Äther abgekühlt wurde.

Das untere Ende der Spirale mündete durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen in das versilberte Vakuumgefäß **P**, welches mit einem mit Calciumjodid gefüllten U-Rohr und den beiden Waschflaschen **R** in Verbindung stand. Die zweite von diesen Waschflaschen war mit Wasser beschickt, die erste dagegen leer und umgekehrt eingeschaltet; sie diente als Sicherung gegen eventuelles Einsaugen des Waschwassers in den Apparat. Wurde nun das Vakuumgefäß **Q** gesenkt, so destillierte das im Verflüssiger **H** verflüssigte Gas, von der äußeren Wärme erwärmt, durch die Kühlschlange in das Vakuumgefäß **P** über. Dieser Verflüssigungsvorgang, welcher sich auch bei allen folgenden Gasen wiederholte, war, wie man sieht, immer mit einer Destillation verbunden, wodurch die Gase, bereits in Waschflaschen und U-Röhren gereinigt, infolge der Umdestillierung bei der in der Regel sehr niedrigen Siedetemperatur einen hohen Reinheitsgrad erreichten, umso mehr, als bei der Destillation der anfangs übergehende Teil nicht kondensiert und die Destillation nicht bis zum vollständigen Verdampfen der Flüssigkeit geführt wurde; auf diese Weise wurde nur die mittlere Portion für die Bestimmungen der Verdampfungswärme verwendet.

Der in dieser Weise hergestellte Jodwasserstoff war vollständig farblos.

Bromwasserstoff.

Dieses Gas wurde durch Einwirkung von Brom auf in Wasser aufgeschwemmtem roten Phosphor gewonnen.

Zu diesem Zwecke wurde an einen etwa 130 cm^3 fassenden Destillierkolben seitlich ein Hahntrichter angeschmolzen und der Kolbenhals zugelötet. In den Kolben brachte man den in Wasser aufgeschwemmten roten Phosphor mittels einer Saugpumpe und füllte den Hahntrichter mit Brom. Durch vorsichtiges Öffnen des Hahns ließ man das Brom in den Kolben fließen. Das auf diese Weise erhaltene Gas ließ man zunächst durch ein mit wässeriger Bromwasserstoffsäure beschicktes U-Rohr streichen, dann durch ein zweites, etwa 22 cm hohes, welches in Wasser aufgeschwemmten roten Phosphor enthielt. Es wurde noch ein etwa 150 cm^3 fassender, gläserner Windkessel eingeschaltet, damit der eventuell übergerissene Phosphor, etwa bei zu stürmischer Reaktion, die Verbindungsröhren nicht verstopfe. Dann wurde das Gas durch entwässertes Calciumbromid und Phosphorpentoxyd getrocknet. Der weitere Weg des Gases war mit dem bei der Darstellung der Jodwasserstoffsäure beschriebenen identisch, nur wurde der Verflüssiger **H** (Fig. I) durch einen anderen, bei welchem das Einleitungsrohr außen am unteren Ende des breiten Rohres des Verflüssigers angeschmolzen war, ersetzt. Man erzielte auf diese Weise eine bedeutend schnellere Verflüssigung des Gases, welches in dem engen Einleitungsrohre weit intensiver gekühlt wurde als in dem weiten Verflüssiger **H,** und man vermied das Überhitzen des kondensierten Gases bei der Umdestillierung.

Eine solche Einrichtung des Verflüssigers ließ sich bei der Jodwasserstoffsäuredarstellung nicht verwenden, da die Erstarrungstemperatur dieser Verbindung höher liegt als die Temperatur der Kältemischung, und infolge dessen die Einleitungsröhre sich momentan verstopfen würde.

Natürlich wurden alle Trockenröhren statt mit Calciumjodid mit Calciumbromid gefüllt. Als Kältemischung diente auch hier ein Gemisch von Äther und festem Kohlendioxyd.

Chlorwasserstoff.

Dieses Gas wurde durch Einwirkung von reiner konzentrierter Schwefelsäure auf reine konzentrierte Chlorwasserstoffsäure erhalten. Die Chorwasserstoffsäure war in einem geräumigen Kolben untergebracht. Der Kolben besaß einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen ; durch die eine Bohrung ging die Röhre eines Tropftrichters, in der andern befand sich eine Gasableitungsröhre.

Aus dem Trichter ließ man konzentrierte Schwefelsäure in die Chorwasserstoffsäure eintropfen, wodurch ein stetiger und ruhiger Strom von Chorwasserstoff erhalten wurde. Das Gas ließ man durch ein mit konzentrierter Schwefelsäure beschicktes U-Rohr streichen, worauf es durch mit Calciumchlorid (Fig. I, **F**) und dann mit Phosphorpentoxyd (Fig. I, in **G**) gefüllte U-Röhren geführt wurde. Der weitere Teil des Apparates blieb derselbe, wie er beim Bromwasserstoff bereits beschrieben wurde ; natürlich wurden die vorher mit Calciumbromid gefüllten U-Röhren durch solche mit Calciumchlorid ersetzt.

Als Kühlungsmittel diente Alkohol, der mittels flüssiger Luft auf etwa —100° abgekühlt worden war.

Chlor.

Dieses Gas wurde durch Behandeln von Mangandioxyd mit reiner Salzsäure gewonnen.

Das in kleine Körnchen verteilte Mangandioxyd

wurde behufs Entfernung von Carbonaten mit starker Salpetersäure ausgekocht, dann gründlich ausgewaschen und getrocknet.

Das auf diese Weise gereinigte Mangandioxyd wurde in einen etwa 1 Liter fassenden Destillierkolben, an welchen ein Hahntrichter angeschmolzen war, gebracht und der weite Hals des Kolbens zugeschmolzen. Der Trichter wurde mit reiner Chlorwasserstoffsäure gefüllt, die beim Öffnen des Hahnes allmählich auf das Mangandioxyd tropfte. Bei gelindem Erwärmen entwickelte sich Chlor in regelmäßigem Strome. Das so erhaltene Gas ließ man durch zwei U-Röhren streichen, welche konzentrierte Kupfersulfatlösung [1] und Glasperlen enthielten, behufs Entfernung von Chlorwasserstoffsäure. Das durch Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknete Gas gelangte in die Verflüssigungsabteilung, welche bereits bei der Bromwasserstoffsäure beschrieben wurde. Die Calciumbromid enthaltenden U-Röhren wurden aber in diesem Falle durch Calciumchlorid-Röhren ersetzt und die Waschflaschen mit verdünnter Natriumhydroxydlösung gefüllt. Als Kühlungsmittel diente ein Gemisch von Äther und festem Kohlendioxyd.

Das zum Trocknen des Chlorgases benutzte Phosphorpentoxyd wurde, behufs Befreiung von niederen Oxyden, in eine rotglühende Porzellanschale hineingebracht und in einem Sauerstoffstrom umgerührt [2].

[1] Vergl. Moissan, Chimie minérale, I, S. 89 (1904).

[2] W. Travers: Experimentelle Untersuchung von Gasen, deutsch von T. Estreicher. Braunschweig, Vieweg, 1905, S. 40.

Ammoniak.

Dieses Gas wurde durch Einwirkung von gebranntem Kalk auf reines, von der Firma Kahlbaum bezogenes, Ammoniumchlorid gewonnen.

Das in einem geräumigen Kolben befindliche Gemisch von Ammoniumchlorid und Kalk wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt; der Kolben wurde dann mit einem einfach durchbohrten und mit einem Gasableitungsrohr versehenen Kautschukstopfen verschlossen und auf einem Sandbade ziemlich stark erwärmt.

Das sich entwickelnde Gas leitete man durch die Ableitungsröhre in ein mit Ammoniakwasser beschicktes U-Rohr, nachher in einen kleinen, gläsernen Windkessel, wo sich der mitgerissene Wasserdampf teilweise kondensierte; dann passierte das Gas eine mittels Leitungswasser gekühlte Spirale behufs Abkühlung und weiterer Kondensation von Wasserdampf. Das schließlich durch geschmolzenes Kaliumhydroxyd und metallisches Natrium (in Form von Drahtspiralen) getrocknete Ammoniakgas gelangte nun in den schon bei Bromwasserstoff beschriebenen Verflüssigungsteil des Apparates.

Die U-Röhren vor den Waschflaschen waren mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd gefüllt. Als Kühlungsmittel diente ein Gemisch von Äther und festem Kohlendioxyd.

Schwefelwasserstoff.

Der reine Schwefelwasserstoff wurde nach der Methode von J. Habermann[1] hergestellt.

[1] Chem. Ztg. **13,** Rep. 314 (1889). Neue Methode zur Darstellung völlig reinen Schwefelwasserstoffs.

In einem Kochkolben von 3 Liter Inhalt wurde ein Gewichtsteil Calciumsulfid und zwei Teile krystallisiertes Magnesiumchlorid gebracht und soviel Wasser zugegeben, daß ein dünnflüssiger Brei entstand. Mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens stand der Kolben mit einem mit Wasser beschickten U-Rohr in Verbindung; in die zweite Bohrung des Kolbens war eine Sicherheitsröhre eingesetzt, die etwas Natronlauge enthielt.

Da die erste der sich im Kolben vollziehenden Reaktionen:

$$Mg\ Cl_2 + 2H_2O = Mg\ (OH)_2 + 2HCl$$

praktisch genommen nur beim Erhitzen stattfindet, so ist man immer in der Lage, durch entsprechende Regulierung der Heizflamme die Geschwindigkeit der Schwefelwasserstoffentwicklung zu regeln. Das Auslöschen der Flamme genügt, um die Gasentwicklung nach kurzer Zeit zum Stillstand zu bringen.

Das aus dem U-Rohr eventuell mitgerissene Wasser wurde in einem gekühlten Windkessel zurückgehalten.

Das Gas wurde mittels Calciumchlorid in U-Röhren getrocknet und in dem schon früher beschriebenen Apparat (siehe S. 20) verflüssigt. Als Kältemischung diente ein Gemisch von Äther und festem Kohlendioxyd.

Als Absorptionsflüssigkeit in den Waschflaschen wurde eine starke Kalilauge verwendet.

Bestimmung der latenten Verdampfungswärme einiger verflüssigter Gase bei normalem Drucke.

Versuchsanordnung.

Die Bestimmungsmethode, welche sich nach mehreren Vorversuchen als zweckmäßig erwies, bestand darin, daß man eine in die Flüssigkeit eingetauchte Platinspirale (resp. Manganinspirale) mittels elektrischen Stromes erwärmte und gleichzeitig die Stromspannung und Stromstärke mittels eines Volt- und eines Ampèremeters [1] beobachtete, indem man Ablesungen in Abständen von je 15 Sekunden machte.

Da die Zeit des Stromdurchganges bekannt war, so konnte aus diesen Größen die in der Spirale entwickelte Wärmemenge, welche zur Verdampfung eines Teils des verflüssigten Gases verbraucht wurde, abgeleitet werden. Die verdampfte Gasmenge wurde einer quantitativen Absorption unterworfen und gravimetrisch bestimmt.

Um das unter normalen Verhältnissen verdampfende Gasquantum zu bestimmen, und um das Überhitzen der Flüssigkeit zu vermeiden, wurde ein zweiter paralleler Stromkreis von etwa 0,2 Ampère Stärke angewendet. Der Strom ging durch eine kleine Heizspirale aus Platin- bezw. Manganindraht, welche ebenfalls in

[1] Diese Meßinstrumente waren von Siemens und Halske konstruierte und geprüfte Deprez-D'Arsonval'sche Volt- und Ampèremeter mit 0,1 V. bezw. 0,01 A. Teilung. Durch Schätzung konnten noch 0,01 V. bezw. 0,001 Amp. abgelesen werden.

das verflüssigte Gas eintauchte und etwa 2 Ohm Widerstand besaß. Man bestimmte vor und nach einem jeden Versuche die unter dem Einfluß des letzterwähnten Stromes in einem gewissen Zeitintervall verdampfende Flüssigkeitsmenge ebenfalls mittels Absorption und Wägung. Daraus konnte die für die Dauer des Hauptstromes zu berücksichtigende Korrektur berechnet werden.

Die durch das Voltmeter verbrauchte Strommenge konnte vernachlässigt werden, weil sein Widerstand (900 Ohm) den der Spirale (etwa 7 bis 9 Ohm) mehr als hundertmal überstieg.

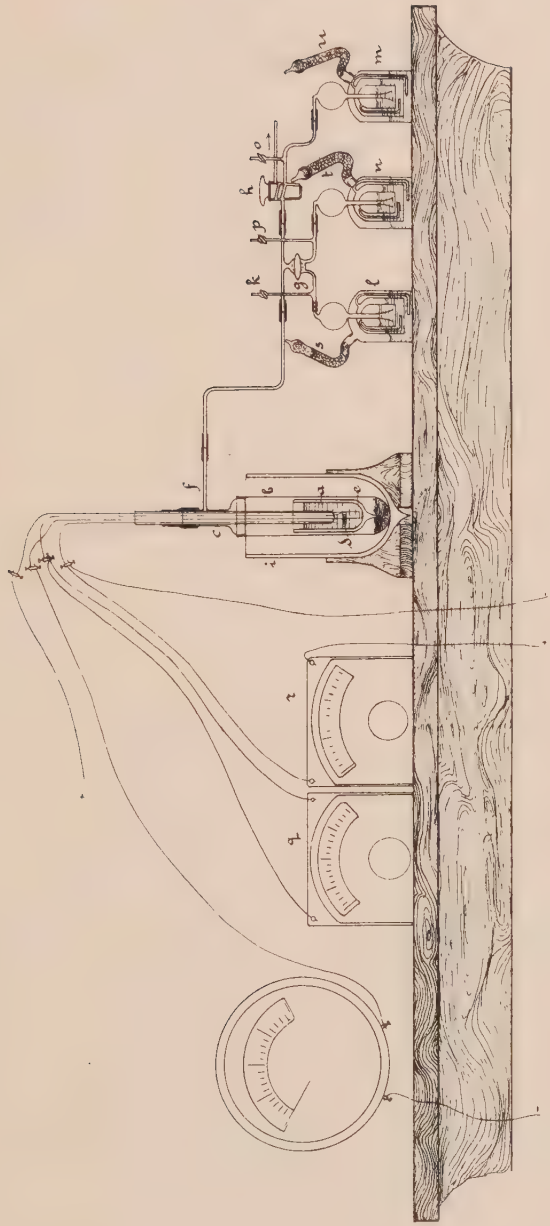
Um das Einsaugen der absorbierenden Flüssigkeit in die Leitungsröhren zu verhindern, wurde während der Absorption durch das betreffende Gefäß trockene Luft hindurchgeleitet.

Aus den beobachteten Daten: verdampfte Gasmenge, Spannung, Stromstärke, Zeitdauer des Versuches und den Korrekturen, konnte die Verdampfungswärme leicht berechnet werden.

Den bei diesen Messungen gebrauchten Apparat stellt Fig. II dar.

Das versilberte Vakuumgefäß **a,** welches das zu prüfende verflüssigte Gas enthielt, wurde, auf einem Platindraht hängend, in das mit eingeschliffenem Aufsatz **c** versehene Gefäß **b,** in welchem sich am Boden ein wenig ausgeglühter Asbest befand, eingeführt. Der Verschluß **c** des Gefässes **b** war mit zwei Öffnungen versehen. Die seitliche Öffnung diente als Gasableitungsröhre; durch die obere, weitere, von etwa 15 mm innerem Durchmesser, ging ein Glasrohr, in welchem sich vier Leitungsdrähte befanden, die unten mit Heizspiralen verbunden waren.

Dieses Glasrohr war in **c** mittels eines Stückes Kaut-



Figur II.

schuklauch befestigt, wie es aus der Figur ersichtlich ist. Die Kupferdrähte (etwa 0,8 mm stark), an deren Enden Platinstücke von 0,3 mm Stärke angeschmolzen waren, wurden zwecks Isolierung in Kapillarglasröhrchen eingebracht, die Platinenden der Drähte in das untere Ende des Glasrohres mittels Emailglas eingeschmolzen und das ganze Rohr mit geschmolzenem Paraffin gefüllt, um die Kapillaren vor Bewegung und Bruch zu schützen.

An dem einen Paar der unteren Platindrähte wurde dann die Heizspirale **d** befestigt, welche aus einem Platindraht von 0,05 mm Stärke und 11,5 cm Länge durch Aufwickeln auf ein Glimmerplättchen verfertigt wurde; das andere Paar war mit dem Platindraht **e** von 0,035 mm Stärke und etwa 1 cm Länge verbunden, welcher das regelmäßige Sieden der Flüssigkeit beförderte und zweckmäßig sich möglichst nahe am Boden des Vakuumgefässes befand, wenn das Gefäß **b** verschlossen war.

Die Kontakte zwischen Heizspiralen und Leitungsdrähten wurden hergestellt durch einfaches Zusammenklemmen der Drähte, nachdem dieselben auf Rotglut in einer kleinen Flamme erhitzt worden waren.

Bei den Vorversuchen mit Schwefeldioxyd wurden einfach Kupferdrähte durch einen Kautschukstopfen, der die Öffnung des Schliffes **c** gut verschloß, durchgezogen, von einander mittels Kautschukstücken getrennt und unten, statt mittels der Platindrahtspirale, mit einer Manganindrahtspirale (von 0,1 mm Stärke und etwa 12 cm Länge) miteinander verbunden. Das wäre bei den andern verflüssigten Gasen unzweckmäßig gewesen, da dieselben die Heizvorrichtungen korrodieren würden, so daß man die eben beschriebene Anordnung einzuführen gezwungen war.

Das Ableitungsrohr **f** des Verschlusses **c** war mit zwei Dreiweghähnen **g** und **h** verbunden, die mit einander unter Vermittlung eines T-Stückes kommunizierten.

Um den Verschluß **c** gut abzudichten, wurde Vaselin gebraucht.

Das geschlossene Gefäß **b** wurde dann in das Vakuumgefäß **i** eingestellt, um den Einfluß der äußeren Wärme zu vermindern. Das eben genannte System wurde an den anderen, die Hähne **g** und **h** enthaltenden und vorher getrockneten Teil des Apparates angeschlossen; man ließ durch entsprechendes Einstellen des Hahnes **h** anfangs das verdampfende Gas in Waschflaschen (in der Zeichnung durch einen Pfeil angedeutet) strömen. Dann wurde die Stromstärke des durch den Heizdraht **e** gehenden Stromes durch Regulierung eines Widerstandes auf entsprechende Höhe gebracht, durch den Hahn **k** ein regelmäßiger Luftstrom durch das Absorptionsgefäß **l** geleitet, der Hahn **h** geschlossen und gleichzeitig die Bohrung des Hahnes **g** mit dem Kaliapparat **l** verbunden; das unter Einfluß der äußeren, sowie der in der kleinen Heizspirale entwickelten Wärme verdampfende Gas wurde von der Kalilauge (bezw. Schwefelsäure) in **l** absorbiert. Nach etwa 5 Minuten (gewöhnliche Zeitdauer der Korrekturbestimmungen) wurde der Strom in der Hauptspirale **d** geschlossen und zugleich der Hahn **h** mit dem Gefäß **m** in Verbindung gesetzt, unter gleichzeitigem Abdrehen des Hahnes **g**.

Natürlich wurde auch hier Luft (durch **o**) eingeleitet.

Wie ersichtlich, waren offenbar zwei Beobachter nötig, einer zum Einstellen der Hähne, ein anderer zum Schließen des Stromes und Ablesen des Voltmeters **q** und des Ampèremeters **r**.

Nach einiger Zeit (gewöhnlich 2 ½ Minuten) wurde der Strom in **d** unterbrochen und, bei gleichzeitiger

Abdrehung des Hahnes **h,** der Hahn **g** mit **e** in Verbindung gesetzt, für dieselbe Zeitdauer wie bei der ersten Korrektur, wobei mittels des Hahnes **p** ein Luftstrom durchgeleitet wurde. Darauf wurde durch entsprechendes Einstellen des Hahnes **h** und Abschließung des Hahnes **g** das Gas in die Waschflaschen eingeleitet und damit der Versuch beendet. Zur Absorption der Gase kamen Kaliapparate nach Türk-Walter[1] zur Verwendung, die sich sehr gut bewährt haben; bei einem bedeutenden Absorptionsvermögen sind sie infolge ihres Baues wenig zerbrechlich.

Da die bei der Absorption der Halogenwasserstoffe in Ätzlauge entstehenden Alkalihalogenide sich in saurer Lösung leicht krystallinisch ausscheiden und die innerste Einleitungsröhre verstopfen können, was tatsächlich einige Male eintrat und ein Mißlingen des Versuches zur Folge hatte, wurden diese Apparate etwas abgeändert, und zwar so, daß jene Einleitungsröhre sich nach unten zu konisch erweiterte, wodurch eine Verstopfung erschwert wurde.

Die Absorptionsgefäße wurden nach Bedarf mit einer Lösung von Natriumhydroxyd bezw. Kaliumhydroxyd (ein Teil Hydroxyd auf vier Teile Wasser) oder Säure (10 %-ige Schwefelsäure) gefüllt. Die angeschliffenen Röhren **s, t, u** enthielten festes, in kleine Stücke zerschlagenes Kaliumhydroxyd.

Während der Absorption des Gases in **l, n, m** konnte man keinen Geruch des betreffenden Gases an den Ableitungsröhren (**s, t, u**) wahrnehmen.

Natürlich sorgte man dafür, daß, wo eine Kautschukverbindung nicht zu vermeiden war, wenigstens

[1] Bezogen von der Firma Werthemann und Botty in Basel.

ein Glasrohr das andere direkt berührte. Die Dreiweghähne waren auf Stativen mit Klemmen befestigt (in der Zeichnung nicht angegeben). Der Strom für die Heizspirale **d** wurde von einer dreizelligen Akkumulatorenbatterie geliefert; ein Akkumulator lieferte den Strom für den Heizdraht **e**.

Mittels dieser Methode wurde bei Siedetemperatur unter normalem Drucke die Verdampfungswärme der folgenden verflüssigten Gase gemessen: Schwefeldioxyd, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Chlor, Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

Die folgenden Tabellen, in welchen: p_o— der auf o° reduzierte Barometerstand; t— die Siedetemperatur; V— die mittlere Spannung in Volt; A— die mittlere Stromstärke in Ampère; q— die verdampfte Gasmenge; K— die Korrektur; Z— die Zeitdauer des Stromdurchganges in Minuten; Zk— die Zeitdauer der Korrekturen; ϱ— die Verdampfungswärme in Kalorien; λ— die molekulare Verdampfungswärme in Kalorien; $\frac{\lambda}{T}$ die Trouton'sche Konstante bedeuten, veranschaulichen die erhaltenen Resultate.

Schwefeldioxyd.

Die Verdampfungswärme des flüssigen Schwefeldioxyds wurde, obgleich sie schon mehrfach ermittelt worden ist, hier nochmals bestimmt, da es sich als zweckmäßig erwies, die Methode mit Hilfe eines leicht kondensierbaren und schon geprüften Gases auszuarbeiten und zu erproben. Die von anderen Forschern erhaltenen Werte für die Verdampfungswärme des flüssigen Schwefeldioxyds beziehen sich meist auf weit höhere Temperaturen als die normale Siedetemperatur.

Favre [1] war der erste, welcher anfangs gemeinsam mit Silbermann, später allein die Verdampfungswärme von Schwefeldioxyd bei dessen Siedetemperatur bestimmt hat.

Die erhaltenen Daten differieren beträchtlich: der zuerst angegebene Wert, 94,56 Kalorien, wurde später von Favre zu 88,2 Kal. verbessert, welchen Wert er als Endergebnis seiner Versuche ansieht.

In der Folge haben noch Cailletet und Mathias [2], Mathias [3] sowie Chappuis [4] die Verdampfungswärme für Schwefeldioxyd experimentell oder rechnerisch bestimmt, meistens aber für höhere Temperaturen, wobei die Temperatur von 0° in den Versuchen von Chappuis die niedrigste war.

Außerdem hat Mathias eine empirische Formel vorgeschlagen; der mittels dieser Formel auf —10,1° berechnete Wert [5] ergibt 95,72 Kalorien; extrapoliert man [6] für dieselbe Temperatur die von Mathias angegebenen Daten, unter Weglassung der beiden höchsten Temperaturen, welche Mathias selbst zweifelhaft findet, so erhält man 96,19 Kalorien; die beiden letztgenannten Daten stimmen ziemlich gut überein.

Später wurde die Verdampfungswärme des flüssigen Schwefeldioxyds bei normaler Siedetemperatur (Druck

[1] Favre C. R. **39,** 729 (1854); Favre et Silbermann, Ann. chim. phys., (3) **37,** 470 (1853); Favre, ibid., (5), **1,** 225 (1874).

[2] C. R. **104,** 1567 (1887).

[3] C. R. **106,** 1146 (1888); **109,** 470 (1889); Ann. chim. ph. (6), **21,** 69 (1890).

[4] C. R. **104,** 897 (1887); **106,** 1007 (1888); Ann. chim. ph. (6) **15,** 498 (1888).

[5] Estreicher, Bull. de l'Académ. de Cracovie, 1904, S. 184.

[6] Ibid.

742,5 mm) von Estreicher[1] zu 96,2 Kalorien bestimmt. Estreicher bediente sich der elektrischen Methode; die Menge des verdampften Gases wurde volumetrisch ermittelt.

In der nachstehenden Tabelle sind die sich auf normalen Druck beziehenden Werte der Verdampfungswärme, wie sie von den erwähnten Forschern angegeben wurden, zusammengestellt:

Favre	88,2	Kal.
Mathias (extrap.)	96,19	»
Mathias (berechnet)	95,72	»
Estreicher	96,2	»

Die hier erhaltenen Resultate sind die folgenden:

[1] Ibid.

Schwefeldioxyd

No	Datum	p_o	t^o	V	A	Q	Z	K	Z_K	ρ	λ	$\frac{\lambda}{T}$
1	19. VI. 08	701,3	—11,25	5,27	0,7708	3,520	5	1,5843	20	93,21	5971,03	22,8
2	22. VI. »	704,3	—11,22	5,798	0,7465	3,6642	»	1,3541	»	93,29	5976,16	22,8
3	»	706,3	—11,19	5,835	0,736	3,2052	»	1,1949	»	105,9	6784,59	25,9
4	29. VI. »	708,3	—11,1	5,73	0,8201	3,9944	»	1,4108	»	92,5	5925,5	22,6
5	»	»	»	5,725	0,809	3,9243	»	1,3169	»	92,35	5915,94	22,6
6	20. VII. »	704,7	—11,22	5,59	0,7727	3,6994	»	1,8012	»	95,36	6108,76	23,3
7	21. VII. »	709,7	—11,12	5,53	0,7415	3,4259	»	1,5816	»	96,99	6213,2	23,7
8	22. VII. »	708,1	—11,1	5,53	0,7492	3,3600	»	1,6516	»	100,7	6450,84	24,6
9	30. X. »	710,9	—11,02	5,83	0,873	4,4926	»	3,1304	»	98,34	6298,66	24,0
10	31. X. »	712,5	—11,0	5,84	0,8722	4,3966	»	2,1559	»	94,65	6063,38	23,1
11	2. XI. »	709,7	—11,12	5,74	0,8514	4,1746	»	2,0550	»	95,74	6133,1	23,4
12	3. XI. »	706,5	—11,19	5,715	0,8455	3,4072	»	1,7564	»	111,2?	7123,4?	27,2
13	4. XI. »	704,6	—11,22	5,85	0,8519	4,1958	»	1,7896	»	95,33	6106,84	23,3?
14	5. XI. »	706,0	—11,17	5,648	0,8165	4,6170	6	1,4564	19	95,41	6111,96	23,3
15	6. XI. »	705,9	»	5,756	0,8352	4,0343	5	1,7057	20	95,51	6118,37	23,3

Die ersten (9) Versuche dienten zugleich zum Ausprobieren der Methode und sind daher nicht ganz zuverlässig; sie wurden deshalb bei der Berechnung des Mittelwertes nicht in Betracht gezogen.

Der Versuch 12, welcher die Verdampfungswärme gleich 111,2 Kal. ergab, muß ebenfalls nicht als normal angesehen werden, obgleich der Grund dieser großen Abweichung von den anderen Werten nicht ermittelt werden konnte.

Im Durchschnitt ergibt sich aus den letzten Versuchen (10–11, 13–15) die Verdampfungswärme zu

95,3 Kal.,

bei —11,16° und 707,7 mm im Mittel, was der molekularen Verdampfungswärme

6106,7 Kal.

entspricht.

Die Versuche wurden zwar bei verschiedenen atmosphärischen Drucken ausgeführt, jedoch kann der Mittelwert für die Verdampfungswärme hier, wie auch bei den folgenden Gasen direkt berechnet werden, da die Änderungen des Wertes für die Verdampfungswärme in Folge von Änderungen des atmosphärischen Druckes jedenfalls innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen. Für die Trouton'sche Konstante erhält man im Mittel

23,3.

Die hier gefundene mittlere Verdampfungswärme des Schwefeldioxyds (95,3 Kal.) stimmt mit den von Mathias und von Estreicher gefundenen und oben angeführten Daten ziemlich gut überein.

Die Werte für die Siedetemperaturen des Schwefeldioxyds bei jeweiligem atmosphärischem Drucke wurden der weiter (S. 58) mitgeteilten Tabelle entnommen.

Jodwasserstoff

No	Datum	p_o	t^o	V	A	Q	Z	K	Z_K	ρ	λ	$\frac{\lambda}{T}$
1	9. XII. 08	708,8	—37,1	5,82	0,429	3,1094	2,5	1,8258	10	33,73	4317,4	18,30
2	14. XII. »	703,5	—37,2	5,825	0,432	3,0558	»	1,1790	»	32,65	4179,2	17,72
3	16. XII. »	700,3	—37,2	5,715	0,5505	3,7260	»	0,8553	5	34,18	4375,0	18,55
4	18. XII. »	702,4	—37,2	5,7275	0,5348	3,2111	»	2,0668	10	34,19	4376,3	18,56
5	21. XII. »	711,6	—36,9	5,687	0,554	3,7628	»	2,1250	»	34,94	4472,5	18,94

Jodwasserstoff.

Beim Durchgange des Stromes beobachtete man eine geringe Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, was sich durch eine leichte Gelbfärbung kundgab.

Die Berechnung mittels der Formel

$$\lambda = 1{,}985 \cdot 2{,}303 \; \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1} \quad ,$$

wo p_2 und p_1 die zu T_2 und T_1 gehörigen Dampfdrucke, λ die molekulare Verdampfungswärme, 1,985 = R und 2,303 der logarithmische Modulus sind, ergibt für die latente Verdampfungswärme bei der mittleren Temperatur —37,16° (Druck 705 mm)

35,7 Kal.,

was mit dem mittleren experimentell gefundenen Werte

33,94 Kal. (Temp. —37,2°)

ziemlich gut übereinstimmt. Die molekulare Verdampfungswärme ergibt sich zu

4331,8 Kal.,

und die Trouton'sche Konstante wäre dann

18,51.

Die Werte für die Siedetemperaturen der Jodwasserstoffsäure, wie auch der Brom- und Chlorwasserstoffsäuren sowie des Schwefelwasserstoffs bei dem jeweiligen atmosphärischen Drucke, wurden der von D. McIntosh und B. D. Steele[1] mitgeteilten Tabelle entnommen.

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. **55,** 136 (1906).

Bromwasserstoff

No	Datum	p_o	t^o	V	A	Q	Z	K	Z_K	ϱ	λ	$\frac{\lambda}{T}$
1	13. I. 09	699,6	—70,16	5,557	0,598	2,5170	2,5	1,0534	10	52,84	4278,4	21,09
2	15. I. »	708,4	—69,89	5,722	0,5812	3,0260	»	1,9792	»	47,09	3812,9	18,79
3	»	»	»	5,693	0,5883	2,7880	»	1,5068	»	49,78	4030,69	19,84
4	18. I. »	707,08	—69,92	5,6166	0,5625	2,9748	»	2,2772	»	47,07	3811,3	18,77
5	21. I. »	710,7	69,82	5,663	0,622	3,1174	»	2,3624	»	49,96	4045,26	19,91
6	»	709,4	69,86	5,670	0,621	3,0992	»	2,6060	»	50,69	4104,4	20,2
7	27. I. »	712,5	69,78	5,650	0,636	3,2596	»	2,2258	»	47,65	3858,2	18,99
8	»	»	»	5,640	0,656	3,0534	»	1,2878	»	48,55	3931,1	19,34

Bromwasserstoff.

Hier wurden bei den meisten Versuchen je zwei Messungen unmittelbar nacheinander ausgeführt. Die Menge des verflüssigten Gases war dazu vollkommen ausreichend.

Die mittlere Verdampfungswärme ergibt sich zu

48,68 Kal. bei —69,86°,

die molekulare also zu

3939,1 Kal.

und die Trouton'sche Konstante zu

19,40.

Die mittels der vorhin (siehe Jodwasserstoffsäure) angewendeten Formel berechnete Verdampfungswärme des Bromwasserstoffes für die mittlere Temperatur —69,97° beträgt

48,85 Kal.,

was mit dem gefundenen Werte gut übereinstimmt.

Chlorwasserstoff

No	Datum	p_o	t^o	V	A	Q	Z	K	Z_K	ρ	λ	$\frac{\lambda}{T}$
1	4. II. 09	709,9	—84,19	5,495	0,7837	1,8540	2,5	1,1136	10	97,97	3575,9	18,94
2	12. II. »	695,9	—84,49	5,62	0,7325	1,7552	»	0,9856	»	97,79	3569,3	18,93
3	16. II. »	704,7	—84,07	5,5757	0,745	1,8058	»	1,0590	»	96,61	3526,3	18,67
4	19. II. »	709,5	—84,19	5,555	0,7885	1,8394	»	1,2524	»	100,5	3667,3	19,42
5	22. II. »	710,9	—84,2	5,511	0,749	1,8438	»	1,4120	»	99,23	3622,0	19,18
6	23. II. »	707,7	—84,25	5,545	0,7406	1,7898	»	1,1946	»	98,70	3602,5	19,08
7	2. III. »	690,8	—84,6	5,463	0,751	2,0426	»	0,9542	»	81,5 ?	2975,0 ?	15,8 ?
8	5. III. »	699,5	—84,19	5,5125	0,7217	1,7780	»	1,2942	»	98,05	3587,0	18,95
9	10. III. »	696,5	—84,5	5,6156	0,535	1,4198	»	1,4516	»	100,1	3649,6	19,3
10	11. III. »	700,5	—84,46	5,464	0,5119	1,3926	»	1,6612	»	100,2	3653,3	19,3
11	12. III. »	701,7	»	5,465	0,4890	1,3072	»	1,3346	»	98,38	3586,9	18,9

Chlorwasserstoff.

Bei diesem Gase wurde auch versucht, zwei Bestimmungen unmittelbar hintereinander auszuführen ; doch zeigte die Divergenz der Resultate, daß die Flüssigkeitsmenge bei dem zweiten Versuche nicht genügend war, um die Heizspirale vollständig zu bedecken, und daß deswegen ein Teil der zugeführten Wärme für die Verdampfung verloren ging.

Dies bestätigte noch der Versuch, drei Bestimmungen aufeinander folgen zu lassen.

Die Daten dieser Versuche wurden also nicht in Betracht gezogen.

Die mittlere Verdampfungswärme berechnet sich demnach zu

98,75 Kal. bei —84,29°,

die molekulare zu

3600,3 Kal.

und die Trouton'sche Konstante zu

19,06.

Die wie vorher berechnete Verdampfungswärme ergibt sich zu

97,15 Kal.

bei der mittleren Temperatur von —84,42°.

Der Versuch 7, welcher als Verdampfungswärme

81,5 Kal.

ergab, ist als anormal zu betrachten und ist daher bei der Berechnung nicht berücksichtigt worden. Der Grund der Abweichung konnte auch hier nicht ermittelt werden.

Chlor

No	Datum	p_0	t^0	V	A	Q	Z	K	Z_K	ϱ	λ	$\frac{\lambda}{T}$
1	18. III. 09	698,9	—35,92	5,521	0,4172	1,6714	2,5	1,3414	10	61,79	4380,9	18,4
2	»	698,4	—35,93	5,5144	0,4231	1,6256	»	0,9748	»	60,51	4280,16	18,0
3	19. III. »	698,1	—35,93	5,5360	0,4252	1,6844	»	1,4656	»	64,01	4538,3	19,5
4	»	»	»	5,556	0,4268	1,8540	»	1,2566	»	55,57?	3939,9?	16,6?
5	22. III. »	702,06	—35,8	5,582	0,4217	1,7016	»	1,4332	»	62,8	4453,2	18,8
6	»	»	»	5,27	0,3988	1,5822	»	1,3790	»	60,87	4315,7	18,2
7	23. III. »	699,5	—35,88	5,2583	0,4025	1,6162	»	1,3802	»	59,27	4202,2	17,7
8	»	»	»	5,223	0,4001	1,5604	»	1,4514	»	62,54	4434,1	18,7

Chlor.

Aus den angegebenen Daten erhalten wir die Mittelwerte:

61,9 Kal. bei —35,8°

für die latente Verdampfungswärme,

4371,9 Kal.

für die molekulare, und

18,4

für die Trouton'sche Konstante.

Der Versuch 4 wurde nicht in Rechnung gezogen wegen seiner zu großen Abweichung von den anderen. Die Ursache dieser Abweichung ließ sich nicht ermitteln. Knietsch [1] fand für die Verdampfungswärme bei der Temperatur —22° die Zahl

67,38 Kal.

Über die angewendete Methode hat er nichts Näheres mitgeteilt. Da die Bestimmung von Knietsch sich auf eine andere Temperatur bezieht, ist sie mit den vorliegenden Resultaten nicht direkt vergleichbar; für die Trouton'sche Konstante erhielt er einen höheren Wert, als sich aus der obigen Tabelle als Mittelwert ergibt, nämlich

20,5.

Die Werte für die Siedetemperaturen des Chlors bei jeweiligem atmosphärischen Drucke wurden der Tabelle von Knietsch entnommen [2].

Die nach der bereits mehrmals angeführten Formel, unter Zugrundelegung der von Knietsch angegebenen Dampfdrucke, berechneten Werte für die Verdampfungswärme von Chlor stimmen weder untereinander noch mit der experimentell gefundenen Zahl überein.

[1] Bericht d. V. intern. Kong. für angew. Chem. Berlin 1903; I, 672-673 (1904).

[2] Nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 133 (1905).

Ammoniak

No	Datum	p_o	t^o	V	A	Q	Z	K	Z_K	ρ	λ	$\frac{\lambda}{T}$
1	21. V. 09	710,3	—33,3	5,978	0,4727	0,8086	5	0,7464	20	325,6	5535,2	23,0
2	25. V. »	702,1	—33,45	5,975	0,4686	0,8058	»	0,7448	»	323,9	5506,8	22,9
3	»	»	»	5,943	0,505	0,8236	»	0,6112	»	320,7	5452,8	22,7
4	26. V. »	704,1	—33,41	5,97	0,473	0,8122	»	0,7210	»	320,3	5445,6	22,7
5	»	»	»	5,958	0,4753	0,7812	»	0,5878	»	320,03	5440,5	22,7
6	»	»	»	5,957	0,475	0,7918	»	0,6648	»	324,22	5511,7	23,0
7	28. V. »	704,4	—33,40	5,95	0,472	0,7846	»	0,5962	»	316,8	5385,6	22,4
8	»	704,0	—33,41	5,941	0,4723	0,7864	»	0,6078	»	317,7	5400,9	22,5
9	»	705,3	—33,38	5,895	0,4693	0,7592	»	0,5762	»	323,5	5499,5	22,9
10	»	»	»	5,885	0,4645	0,7454	»	0,5412	»	319,9	5438,3	22,7

Ammoniak.

Bei diesem Gase wurden mehrere Versuche ausgeführt, bei denen sich anfangs große Schwankungen in den Resultaten ergaben. Als Grund dieser Schwankungen erwies sich der Umstand, daß das Dewar'sche Gefäß zu voll angefüllt war, wodurch beim Aufkochen der Flüssigkeit unter dem Einfluß des Heizstromes ein Teil derselben in das Gefäß **b** (Fig. II, S. 27) hinausgeschleudert wurde, und die verdampfte Gasmenge nicht der verbrauchten elektrischen Energie entsprach. Alle bei diesen Versuchen erhaltenen Zahlen wurden weggelassen, so daß die angegebene Tabelle nur solche enthält, bei deren Bestimmung diese Fehlerquelle beseitigt worden war.

Im Mittel ergibt sich die latente Verdampfungswärme des flüssigen Ammoniaks zu

321,27 Kal. bei —33,4°,

die molekulare Verdampfungswärme zu

5461,9 Kal.

und die Trouton'sche Konstante zu

22,75.

Brill[1] berechnet die Verdampfungswärme aus der Dampfdruckkurve zu

321 Kal.

bei dem Drucke von einer Atmosphäre.

Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung dieser berechneten Zahl mit derjenigen in vorliegender Arbeit

[1] Ann. der Physik (4) **21,** 176 (C. 1906 II 1708).

experimentell gefundenen als eine sehr gute zu bezeichnen; dagegen weichen die Resultate von Franklin und Kraus[1] davon etwas ab, indem sie experimentell die Zahlen zwischen

326 und 332 Kal.

fanden.

Die Werte für die Siedetemperaturen des Ammoniaks bei dem jeweiligen atmosphärischen Drucke wurden den Regnault'schen Daten[2] entnommen.

[1] Amer. chem. Journ. **21**, 12 (1899).

[2] Nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 134 (1905).

Schwefelwasserstoff

No	Datum	p_o	t^o	V	A	Q	Z	K	Z_K	ρ	λ	$\frac{\lambda}{T}$
1	26. VI. 09	706,7	—61,38	5,92	0,499	1,0670	2,5	0,8456	10	123,75	4216,2	19,9
2	»	»	»	5,914	0,490	0,9928	»	0,6854	»	126,4	4306,4	20,3
3	5. VII.	708,6	—61,34	5,81	0,494	1,0278	»	0,8460	»	126,0	4293,8	20,3
4	»	»	»	5,80	0,490	1,0438	»	1,0194	»	129,1	4398,4	20,7
5	7. VII. »	700,0	—61,54	5,83	0,4886	1,1186	»	1,1082	»	121,3	4122,7	19,5
6	»	»	»	5,824	0,501	1,0456	»	1,0308	»	132,7	4521,1	21,3
7	9. VII. »	709,1	—61,34	5,803	0,506	1,0818	»	1,0494	»	128,9	4390,3	20,7
8	»	»	»	5,793	0,5048	1,0702	»	1,1044	»	131,9	4493,8	21,2
9	10. VII. »	701,1	—61,52	5,80	0,504	1,0464	»	1,0848	»	135,1	4602,9	21,7
10	»	»	»	5,80	0,5023	1,0300	»	0,9846	»	133,2	4538,1	21,4
11	12. VII. »	706,8	—61,38	5,82	0,509	1,0574	»	0,9840	»	130,8	4456,4	21,5
12	»	»	»	5,813	0,501	1,0329	»	1,0390	»	133,2	4538,1	21,4
13	14. VII. »	712,0	—61,27	5,815	0,5026	1,0560	»	0,9436	»	127,73	4351,8	20,7
14	»	»	»	5,788	0,5026	1,0330	»	1,0536	»	135,4	4613,1	21,7
15	16. VII. »	709,7	—61,34	5,893	0,5096	1,0886	»	1,0114	»	128,8	4388,2	20,7
16	»	»	»	5,892	0,5109	1,0886	»	1,1432	»	134,4	4579,0	21,6

Schwefelwasserstoff.

Hier wurden die Versuche paarweise ausgeführt, indem man nach Beendigung des ersten Versuches Schwefelwasserstoff wieder zudestillierte und die zweite Bestimmung machte. Die großen Schwankungen der ersten drei Versuchspaare ließen vermuten, daß irgend welche Fehlerquelle vorhanden war; deshalb wurden die ersten sechs Daten bei den Berechnungen der Mittelwerte nicht in Betracht gezogen.

Im Mittel ergibt sich die Verdampfungswärme des flüssigen Schwefelwasserstoffs zu

131,98 Kal. bei — 61,37°,

die molekulare Verdampfungswärme also zu

4494,8 Kal.,

und die Trouton'sche Konstante zu

21,3.

B. D. Steele, D. McIntosh und Archibald[1] berechnen die molekulare Verdampfungswärme bei normalem Druck zu

$19{,}3 \cdot 10^{10}$ Erg,

was **4585,8 Kal.** entspricht,

also die Zahl

134,6 Kal.

als latente Verdampfungswärme ergibt.

Die Übereinstimmung ist als eine recht gute zu bezeichnen.

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. **55,** 139 (1906).

Kritische Temperaturen.

Obgleich die kritischen Temperaturen der im Vorstehenden behandelten Gase bekannt waren, wurden sie hier nachgeprüft, da es sich als leicht erwies, die Bestimmungen an sehr reinen Substanzen, welche durch zweimalige Verflüssigung, bezw. zweimalige Destillation, wie bei Jodwasserstoffsäure, von Beimengungen befreit worden sind, anzustellen.

Die Versuchsanordnung war die gewöhnliche.

Man destillierte das betreffende Gas in eine vorher mit einer entsprechenden Verengung versehene dickwandige Glasröhre; die Röhre wurde darauf zugeschmolzen und in einem Paraffin- resp. Wasserbade neben einem Thermometer [1], welches direkt $\frac{1}{2}^{0}$ abzulesen gestattete, langsam erwärmt.

Um die Gleichmäßigkeit der Temperatur des Bades zu sichern, wurde durch eine am unteren Ende ausgezogene Glasröhre ein lebhafter Luftstrom in das Bad eingeleitet, so daß es gut durchgerührt wurde.

Beim Jodwasserstoff zeigte sich eine Schwierigkeit, welche in der leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindung begründet ist. Schmilzt man nämlich die oben kapillar ausgezogene Glasröhre, in welcher sich das verflüssigte Gas befindet, so kann man nicht vermeiden, daß sich das im erhitzten Teil der Röhre befindliche Gas zersetzt; es bildet sich also gasförmiger Wasserstoff, und Jod im festen Zustande scheidet sich als Spiegel in der Nähe der zugeschmolzenen Spitze aus. Die Flüssigkeit,

[1] Dasselbe war mit einem Prüfungsschein der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg versehen.

welche anfangs ganz farblos erscheint, nimmt dann infolge der Auflösung des Jods eine rotviolette Färbung an, deren Intensität von der Menge des freigewordenen Jods abhängt.

Dieser Umstand erschwert die Bestimmung aus zwei Gründen: erstens wird die kritische Temperatur der Flüssigkeit durch den gelösten Stoff verschoben, zweitens wird die Beobachtung des Verschwindens des Meniskus wesentlich erschwert gegenüber einer solchen mit farbloser Flüssigkeit.

Die erste Fehlerquelle hat sich als von nicht großem Betrag erwiesen, da jedenfalls die Menge des aufgelösten Jods eine sehr geringe war, und Versuche zeigten, daß die kritische Temperatur einer stärker gefärbten Probe von Jodwasserstoff nicht wesentlich von derjenigen der wenig gefärbten differierte; die zweite Fehlerquelle jedoch machte die Feststellung des Zeitpunktes, in dem der Flüssigkeitsmeniskus verschwand, recht unsicher. Um diese Färbung möglichst zu verringern, wurden die für Jodwasserstoff bestimmten Glasröhren speziell lang und dünn ausgezogen, so daß man beim Abschmelzen nur eine sehr kleine Flamme anzuwenden brauchte und die erhitzte Strecke der Kapillare sehr klein war, wodurch das zersetzte Volum des Jodwasserstoffgases auf ein Minimum reduziert wurde.

Es gelang auf diese Weise Röhrchen zu bereiten, deren Inhalt nur sehr schwach gefärbt war, und bei welchen die Beobachtung des Meniskus auf keine Schwierigkeiten mehr stieß [1].

[1] Auch in solchen Röhren färbt sich der Jodwasserstoff bei längerem (mehrmonatlichem) Aufbewahren stark rotviolett, wenn sie nicht vor Licht geschützt sind.

Um den Einfluß der verschiedenen Flüssigkeitsmenge auf die kritische Temperatur zu berücksichtigen, wurden die Bestimmungen in der Regel (mit Ausnahme von Ammoniak) mit je zwei verschieden gefüllten Röhren ausgeführt, die Unterschiede jedoch waren, wie aus den unten angegebenen Tabellen erhellt, nicht wesentlich.

	I		II		
	Verschwinden des Meniskus	Wiedererscheinen des Meniskus	Verschwinden des Meniskus	Wiedererscheinen des Meniskus	Mittelwert
HJ . . .	151,6° (11) [1]	150,0° (12)	151,9° (4) [2]	149,7 (4)	150,8° [3]
HBr . . .	91,74° (11)	90,3° (11)	91,74° (10)	90,5° (9)	91,07°
HCl . . .	51,9° (10)	51,18° (11)	51,9° (5)	50,82° (5)	51,45°
Cl_2 . . .	144,1° (12)	143,1° (14)	144,15° (7)	142,2° (7)	143,4°
NH_3 . . .	132,7° (7)	131,8° (8)	—	—	132,2°
H_2S . . .	100,84° (6)	100,03° (6)	100,84 °(4)	100,03° (4)	100,43°

Die in Klammern angegebenen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

[1] farblos.
[2] gefärbt.
[3] nur aus I.

Die folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der von verschiedenen Forschern gefundenen kritischen Temperaturen für die auch hier untersuchten Gase:

Name der Beobachter	HJ	HBr	HCl	Cl_2	NH_3	H_2S
Ladenburg [1] . . .	—	—	—	148,0	—	—
Ansdell [2]	—	—	51,25	—	—	—
Dewar [3]	—	—	52,3	141,0	130,0	100,2
Vincent et Chappuis [4]	—	—	51,50	—	131,0	—
Knietsch [5]	—	—	—	146,0	—	—
Olszewski [6]	—	—	—	—	—	100,0
Estreicher [7]	150,7	91,3	—	—	—	—
Leduc et Sacerdote [8]	—	—	52,0	—	—	100,0
Schnerr	150,8	91,0	51,4	143,2	132,2	100,43

[1] Ber. chem. Ges. **11,** 818; (1878).
[2] Chem. News **41,** 75; (1880).
[3] Phil. Mag. (5) **18,** 210 (1884).
[4] Journ. de phys. (2) **5,** 58 (1886).
[5] Lieb. Ann. **259,** 100 (1890).
[6] Bull. de l'Acad. de Cracovie 1890, 57; Beibl. **14,** 896; (1890).
[7] Zeitschr. phys. chem. **20,** 605 (1896).
[8] C. R. **125,** 397 (1897).

Bestimmung der Dampfspannung des flüssigen Schwefeldioxyds.

Bei der Bestimmung der Verdampfungswärme des flüssigen Schwefeldioxyds stieß ich auf eine Schwierigkeit, welche in der Feststellung der Siedetemperatur, bei welcher die Verdampfungswärme gemessen wurde, lag. Die Dampftensionen des Schwefeldioxyds sowie der Siedepunkt unter normalem atmosphärischem Druck wurden zwar von mehreren Forschern bestimmt, doch waren die erhaltenen Werte keineswegs konstant, wie aus der folgenden Tabelle der normalen Siedepunkte ersichtlich ist.

Beobachter	Druck	Temperatur
Faraday (1823) [1]	760	—10
Bunsen (1839)	»	—10,5
Pierre (1847 48)	759	— 8
Andreeff (1859)	741	—10,3
» (1859)	754	— 9,9
Regnault (1863)	760	—10,08

Die Divergenz dieser Zahlen

von —8° bis —10,5°

machte die Entscheidung schwierig, welche als richtig anzusehen wäre. Deshalb wurde die Bestimmung der

[1] Die vorliegenden Daten sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer S. 284 (1905) entnommen worden.

Dampftensionen des flüssigen Schwefeldioxyds hier nochmals unternommen.

Da aber in Freiburg (Schweiz) der barometrische Druck viel niedriger als 760 mm (im Mittel 708 mm) ist, mußte man die Siedepunktsbestimmungen in der Nähe von 760 mm Druck, sowie auch bei niedrigeren Drucken ausführen, was auch bewerkstelligt worden ist.

Die zu diesem Zwecke angewendete Versuchsanordnung war folgende (Fig. III):

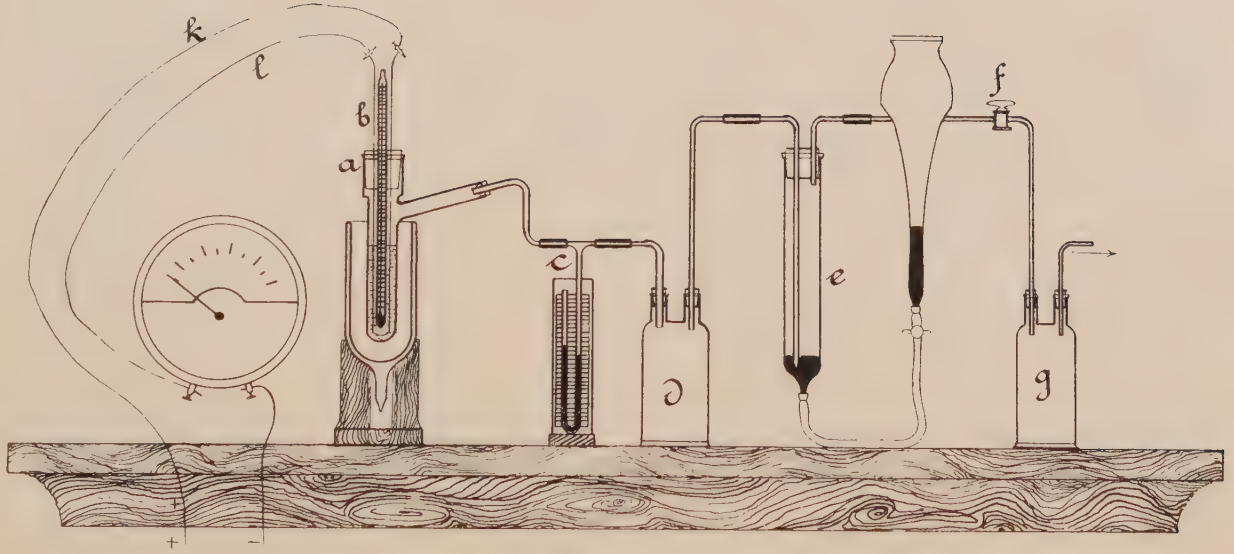
Das in ein Vakuumgefäß (welches mit einem Kältegemisch aus Schnee und kristallinischem Calciumchlorid gefüllt war, dessen Temperatur auf etwa —8° gehalten wurde) eingetauchte Gefäß **a** wurde mit verflüssigtem Schwefeldioxyd gefüllt.

Das Schwefeldioxyd wurde nach der oben (S. 16) beschriebenen Methode dargestellt, mit dem Unterschiede, daß das versilberte Vakuumgefäß durch ein Beckmann'sches Gefäß ersetzt war, das von einer Mischung von Schnee und kristallisiertem Calciumchlorid umgeben war, deren Temperatur etwa —15° betrug.

Die obere, weitere Öffnung des Gefäßes **a** wurde mit einem Gummistopfen verschlossen, der ein in $^1/_{50}$° geteiltes Quecksilberthermometer trug.

Durch denselben Gummistopfen gingen noch zwei Kupferdrähte **k, l,** die unten mit einem Platindraht von 0,025 mm Stärke und etwa 3 Ohm Widerstand verbunden waren; dieser Draht befand sich möglichst nahe dem Boden des Gefäßes.

Um ein regelmäßiges Sieden des Schwefeldioxyds zu erreichen, ließ man durch diesen Heizdraht einen Strom von etwa 0,3 Ampère gehen. Die Seitenöffnung des Gefäßes **a** wurde mit einem offenen Manometer **c** verbunden, welches mit einer genauen Millimeterskala versehen war.



Figur III.

Das Manometer **c** stand seinerseits durch den Windkessel **d** mit dem Druckregulator **e** in Verbindung.

Eine mit dem Hahne **f** versehene Röhre führte vom Regulator zu dem Windkessel **g**, welcher mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden war. Der Druck konnte innerhalb gewisser Grenzen nach Belieben eingestellt und konstant gehalten werden ; der Schwefeldioxyddampf wurde mit Hilfe der Wasserstrahlluftpumpe entfernt, so daß die Dampftension nach Bedarf erniedrigt werden konnte. Um die gewünschte Druckhöhe konstant zu halten, bediente man sich des Druckregulators **e**, in welchem das Quecksilberniveau beliebig hoch eingestellt werden konnte ; dadurch, sowie durch die entsprechende Einstellung des Hahnes **f** konnten Drucke erhalten werden, die etwas niedriger, beziehungsweise etwas höher waren als der äußere atmosphärische. Diese Druckunterschiede wurden am offenen Manometer **c** abgelesen ; gleichzeitig wurde die Temperatur des Thermometers **b** notiert. Die kapillare Depression des Quecksilbers im Manometer war in den beiden Schenkeln gleich groß, hob sich also auf und brauchte nicht in Betracht gezogen zu werden.

Zu den Ablesungen waren zwei Beobachter nötig : der eine zur Ablesung der Thermometerskala, der andere zur Beobachtung des Niveauunterschiedes am Manometer.

Mittels dieser Methode wurden drei Reihen von Messungen ausgeführt, deren Resultate in den resp. Tabellen I, II und III angegeben sind.

Tabelle I

Temperatur	Dampfdruck in mm	Temperatur	Dampfdruck in mm	Temperatur	Dampfdruck in mm
—12,08	683,0	—11,56	697,6	—10,21	742,8
—11,94	686,9	—11,06	714,8	—10,18	743,6
—11,94	685,3	—11,02	714,9	—10,16	743,5
—11,70	693,4	—10,31	739,4	—	—

Tabelle II

Temperatur	Dampfdruck in mm	Temperatur	Dampfdruck in mm	Temperatur	Dampfdruck in mm
—13,88	626,0	—12,23	677,05	—10,52	733,86
—13,84	625,3	—12,21	677,55	— 9,64	766,28
—12,76	660,2	—10,97	717,86	— 9,60	770,85
—12,67	662,4	—10,96	717,86	— 9,54	779,65
—12,67	663,09	—10,91	721,03	—	—

Tabelle III

Temperatur	Dampfdruck in mm	Temperatur	Dampfdruck in mm	Temperatur	Dampfdruck in mm
—14,54	602,3	—12,4	681,37	—11	712,28
—14,30	609,3	—12,38	670,40	—10,88	724,21
—13,8	646,46	—11,96	681,37	—10,68	727,2
—13,4	646,46	—11,86	685,36	—10,60	729,2
—13,0	648,46	—11,84	865,36	—10,60	723,36
—12,98	648,46	—11,78	687,35	—10,58	729,2
—12,86	653,45	—11,70	690,35	—10,54	729,2
—12,68	657,47	—11,66	691,35	—10,30	748,18
—12,62	661,42	—11,58	693,34	—10,20	738,36
—12,60	677,38	—11,52	695,32	—10,04	754,16
—12,56	662,91	—11,50	700,32	— 9,92	748,18
—12,52	663,4	—11,46	696,32	— 9,80	762,65
—12,48	665,4	—11,1	708,29	— 9,76	763,15

Der mittels der Ramsay- und Young'schen[1] Formel

$$\frac{Ta}{Tb} = \frac{Ta_1}{Tb_1} + K(T_a - T_b)$$

(T_a und T_b sind die Temperaturen, welche dem Dampfdrucke p für zwei Flüssigkeiten **a** und **b**, und T_{a_1} und T_{b_1} die Temperaturen, welche einem anderen Drucke p, für dasselbe Flüssigkeitspaar entsprechen, und **k** eine spezifische Konstante) — berechnete Wert für den Siedepunkt des flüssigen Schwefeldioxyds bei dem normalen Drucke von 760 mm ergab sich zu

—9,69°

unter Zugrundelegung der gefundenen Temperaturen —14,30° und —10.58° entsprechend den Drucken 609.3 und 729,2 mm (Tab. III).

Als zweite Flüssigkeit wurde Wasser genommen ; die Konstante K war in diesem Falle = 0,00001247.

[1] Phil. Mag. **21,** 33 (1886).

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Resultate der vorstehenden Arbeit sind folgende :

1. Ausarbeitung der beschriebenen Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme verflüssigter Gase.

Die angewandte Methode ist als eine gute und praktische anzusehen ; als Bestätigung der Zuverlässigkeit dieser Methode gilt die gute Übereinstimmung der hier erhaltenen Zahlen mit denen von andern Forschern ermittelten (siehe Ammoniak [S. 44-46] und Schwefeldioxyd [S. 31–35]).

2. Verdampfungswärme der verflüssigten Gase.

Es wurde die Verdampfungswärme unter normalem atmosphärischem Drucke für die Gase : Schwefeldioxyd, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Chlor, Ammoniak und Schwefelwasserstoff bestimmt, bezw. neubestimmt. Die erhaltenen Mittelwerte sind die folgenden :

	Verdampfungswärme in Kal.	Molekulare Verdampfungswärme in Kal.
SO_2	95,3 bei —11,16°	6106,71
HJ	33,94 bei —37,2°	4331,85
HBr	48,68 bei —69,86°	3939,11
HCl	98,75 bei —84,29°	3600,3
Cl_2	61,9 bei —35,8°	4371,9
NH_3	321,27 bei —33,4°	5461,9
H_2S	131,98 bei —61,37°	4494,8

3. Trouton'sche Konstante.

Die Trouton'sche Konstante schwankt bei den eben genannten Gasen zwischen **18,4** und **23,3.**

Die Vermutung, daß diese Größe bei den verflüssigten Gasen niedriger liegt, bestätigt sich hier also nicht.

4. Polymerisation.

Der Vergleich der hier erhaltenen Zahlen für die molekulare Verdampfungswärme mit den berechneten berechtigt zu der Annahme, daß keines von den hier behandelten Gasen polymerisiert ist.

5. Kritische Temperaturen.

Die gefundenen kritischen Temperaturen stimmen mit den früher gefundenen gut überein.

6. Dampftension des flüssigen Schwefeldioxyds in der Nähe des normalen Siedepunktes.

Der Wert für die Siedetemperatur unter normalem Druck wurde zwischen den früher angegebenen (—8° bis —10,5°) Temperaturen gefunden, nämlich bei

—9,69°.

Lebenslauf.

Ich Alexander Julius Alfred Schnerr wurde im Jahre 1883 den 21. Dezember in Turek (Polen) geboren. Meine Schulbildung erhielt ich in der Staatsrealschule zu Kalisz. Im Oktober 1902 wurde ich an dem Polytechnikum zu Gent (Belgien) immatrikuliert, wo ich bis Juni 1904 verblieb.

Das Jahr 1904-1905 verweilte ich aus Gesundheitsrücksichten in Turek.

Im Oktober 1905 wurde ich an der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert, wo ich Chemie und die verwandten Wissenschaften studierte und am 11. März 1910 die mündliche Doktorprüfung ablegte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren :

In Gent : Haerens, Discailles, Schoentjes, Wolters, F. Swarts, van Rysselberghe.

In Freiburg : Baumhauer, Bistrzycki, Daniels, Estreicher, Girard, Gyr, v. Kowalski.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.